

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-070038

(43)Date of publication of application : 11.06.1981

(51)Int.CI. C08L 9/02
C08K 5/17

(21)Application number : 54-146091 (71)Applicant : NIPPON ZEON CO LTD

(22)Date of filing : 13.11.1979 (72)Inventor : MAEDA AKIO

(54) OIL-RESISTANT RUBBER COMPOSITION WITH HIGH RESISTANCE TO RANCID GASOLINE

(57)Abstract:

PURPOSE: An acrylonitrile-butadiene copolymer rubber is combined with a specific liquid polymer and an antiaging agent and they are vulcanized with sulfur to prevent the hardening-type deterioration caused by rancidified gasoline without damages to heat resistance, gasoline resistance and cold resistance.

CONSTITUTION: Said composition comprises (A) 50W95pts.wt. of copolymer rubber composed of 20W80wt% of butadiene and/or isoprene, 10W50wt% of acrylonitrile, and 0W60wt% of α,β -monoethylenically unsaturated carboxylic acid or its ester, (B) 5W50pts. of a liquid polymer of a number-average molecular weight of 500W10,000 composed of 30W80wt% of butadiene and/or isoprene, 10W50wt% of acrylonitrile and 0.1W20wt% of α,β -monoethylenically unsaturated carboxylic acid, (C) a sulfur vulcanizer and (D) a p-phenylenediamine antiaging agent with a solubility of less than 1g/100ml of n-hexane at 20° C, preferably by 1W10pts. per 100pts. of the total of A and B.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑮ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報 (A)

昭56—70038

⑯ Int. Cl.³
C 08 L 9/02
C 08 K 5/17

識別記号

府内整理番号
6779—4 J
6911—4 J

⑯ 公開 昭和56年(1981)6月11日
発明の数 1
審査請求 未請求

(全 9 頁)

⑯ 耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物

横浜市港北区太尾町873

⑯ 出願人

日本ゼオン株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目6
番1号

⑯ 特願 昭54—146091

⑯ 出願 昭54(1979)11月13日

⑯ 発明者 前田明夫

明細書

1. 発明の名称

耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物

2. 特許請求の範囲

(1) ブタジエンおよび/またはイソブレン 20~80重量%、アクリロニトリル 10~50重量%および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸 0~60重量%からなる共重合体ゴム 50~95重量部、(2) ブタジエンおよび/またはイソブレン 30~80重量%、アクリロニトリル 10~50重量%および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸 0.1~2.0重量%からなり、数平均分子量が 5,000~10,000である液状重合体 5~50重量部と(1)の配合量および/または(2)の配合量とよりなる加硫剤および(2)の α, β -ヘキサンに対する溶解度が 1g/100ml 以下の α -フェニレンジアミン系老化防止剤を含む耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物に関するもので、さらに詳しくは、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および必要に応じて、 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸を共重合して得られる共重合体ゴムと、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる液状重合体と、硫黄および/または硫黄供与体よりなる加硫剤、および特定の α -フェニレンジアミン系老化防止剤を含む耐酸敗ガソリン性に優れた耐油性ゴム組成物に関するものである。

近年の大気環境改善の社会的要請の結果実施されるに至つた乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、耐熱性、耐ガソリン(油)性、耐寒性を同時に満足する合成ゴムを用いた重要保安部品が数多く新規に乗用車に採用接着されている。既存の合成ゴムのうち、アクリロニトリル-

ブタジエン共重合体ゴム(以下NBRと称するところがある)は諸特性のバランスのとれた優れた合成ゴムとして、ホース、ガスケット、オーリングおよびオイルシート等の用途に広く使用されている。

また、乗用車の排出ガス規制に伴うエンジンの改良などにより、エンジンまわりの雰囲気が従来と比較し高温になる傾向にあり、ガソリンが劣化して酸敗ガソリンを生ずるという問題が起つてゐる。ところで、NBRは耐ガソリン性には優れているが劣化した酸敗ガソリンと接触することにより硬化型劣化を生じるので、NBRを素材とした乗用車の接着部品は長期にわたりその機能を保ち得なくなるという危険性をはらんでいる。

従つて本発明の目的はNBRが保有している耐熱性、耐ガソリン(油)性、耐寒性を犠牲にすることなく、酸敗ガソリンによる硬化型劣化を防止した耐油性ゴム組成物を提供することにある。

本発明のこの目的は、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリルおよび必要に応

- 3 -

くは20~45重量%および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸0.1~2.0重量%、好ましくは0.5~1.5重量%からなり、数平均分子量が500~1,000である液状重合体5~50重量部と、硬質および/または硬質供与体よりなる加硫剤、および20℃のニー-ヘキサンに対する溶解度が19/100ml以下の中エニレンジアミン系老化防止剤を使用することによつて、その目的が達成される。

本発明に使用する共重合体ゴムは、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および必要に応じて α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸を共重合することによつて得られる。

α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸- α -ブロビル、アクリル酸- α -ブチル、アクリル酸- α -オクチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸メトキシエチル、アクリル酸エトキシエチル、アクリル酸-

特開昭56-70038 (2)
じて α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸を共重合して得られる共重合体ゴムと、ブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる液状重合体と、硬質および/または硬質供与体よりなる加硫剤、および20℃のニー-ヘキサンに対する溶解度が19/100ml以下の中エニレンジアミン系老化防止剤を含む組成物によつて達成される。

すなわち、本発明はブタジエンおよび/またはイソブレン20~80重量%、好ましくは25~75重量%、アクリロニトリル10~50重量%、好ましくは15~45重量%および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸0~60重量%、好ましくは0~50重量%を共重合して得られる共重合体ゴム50~95重量部、ブタジエンおよび/またはイソブレン30~80重量%、好ましくは40~75重量%、アクリロニトリル10~50重量%、好まし

- 4 -

2-シアノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸- α -ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル等が挙げられ、好ましいのは、アクリル酸エチルおよびアクリル酸- α -ブチルである。 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としてはアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸等が挙げられる。 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび/または該カルボン酸を共重合することにより、NBRの耐酸敗ガソリン性が改良されるが、60%を超えると耐寒性、耐圧縮永久ひずみ性および他の物性が低下するので好ましくない。

本発明に使用する液状重合体はブタジエンおよび/またはイソブレン、アクリロニトリル、および α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合することによつて得られる。 α, β -モノエチレン性不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、およびイタコン酸等が挙げられる。その重合割合は0.1~2.0重量%であり、0.1重量%未満では耐酸敗ガソリン性が改

- 5 -

-228-

- 6 -

善されず、また、20重量部を超えると他の物性が低下するので好ましくない。

本発明における共重合体ゴムおよび液状重合体は、乳化重合、溶液重合、懸濁重合、塊状重合のいずれの重合方法にても得られるが、乳化重合が工業的に有利であり好ましい。

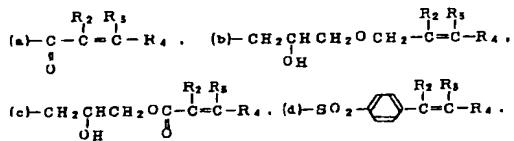
また、共重合によつて得られる共重合体ゴムのムーニー粘度 [ML₁₊₄, 100°C] は 10~150 であり、好ましくは 30~80、液状重合体の数平均分子量は 500~10,000 であり、好ましくは 1,000~5,000 である。

本発明のゴム組成物は共重合体ゴム 50~95 重量部と液状重合体 5~50 重量部よりなるが、液状重合体が 5 重量部未満では耐酸敗ガソリン性が改善されず、50 重量部を超えると組成物の粘度が低下して他の物性に悪影響を及ぼすので実用上好ましくない。

本発明の目的を達成するには共重合体ゴムおよび液状重合体に硫黄系加硫剤を配合して加硫しなければならない。一般的の NBR と同様、本発明の

- 7 -

の構造式



R₁~R₄ を有し、Z は次の構造式、-N = C --- C = O --- R₅ を有する基であり、R₁~R₅ は水素、炭素原子数 1~4 個のアルキルおよびアルコキシ基からなる群から選ばれる。) で表わされる p-フェニレンジアミン系老化防止剤である。具体的には、N,N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-p'-トリル-p-フェニレンジアミン、N-フェニル-p'-p-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N,N'-ジ-p-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-(4-アニリノフェニル)アクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)メタクリルアミド、N-(4-アニリノフェニル)マレイミド、N-(4-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルアリルエーテル、

- 9 -

特開昭56-70038 (3)

共重合体ゴムおよび液状重合体も過酸化物加硫は可能であるが、耐酸敗ガソリン性に劣る為、過酸化物加硫は避けねばならない。

本発明に使用される硫黄および/または硫黄供与体は NBR に通常使用されている硫黄系加硫剤で良く、硫黄供与体としてはモルホリン・ジスルフィド、2-(4-モルホリノジチオ)ベンゾチアゾール；テトラメチルチウラム・ジスルフィド、テトラエチルチウラム・ジスルフィド、ジベンタメチレンチウラム・テトラスルフィド等のチウラム化合物；アルキルフェノールジスルフィド、高分子多硫化物等が挙げられる。

本発明に使用する老化防止剤は 20°C の p-フェニレンジアミン系老化防止剤である。好ましくは構造式



(式中 X はフェニル、アルキル置換フェニル、ナフチル基からなる群から選ばれ、Y は X または次

- 8 -

3-N-(4'-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-N-(4'-アニリノフェニル)アミノ-2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、N-(p-アニリノフェニル)-p-ビニルベンゼンスルホンアミド、N-(2-プロペニリデン)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(2-メチル-2-ブロペニリデン)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン等が挙げられ、単独あるいは混合して使用しても良い。又これらの老化防止剤のうちで共重合性のあるものは、本発明で使用する共重合体ゴムに共重合させて含ませることができる。

本発明の目的を達するには老化防止剤として p-フェニレンジアミン系老化防止剤が必須成分であるが、さらに、他の老化防止剤を耐酸敗ガソリン性を阻害しない範囲で併用することも可能である。

本発明における p-フェニレンジアミン系老化防止剤の使用量は共重合体ゴムおよび液状重合体 100 重量部当たり 0.5~20 重量部、好ましく

- 10 -

は1～10重量部である。

本発明の耐油性ゴム組成物は、ブタジエンおよび／またはイソブレン、アクリロニトリル、および必要に応じて、 α 、 β -不飽和-モノエチレン性不飽和カルボン酸エステルおよび／または該カルボン酸を共重合して得られる共重合体ゴムと、ブタジエンおよび／またはイソブレン、アクリロニトリル、および α 、 β -モノエチレン性不飽和カルボン酸を共重合して得られる液状重合体と、催黄および／または催黄供与体よりなる加硫剤、 ρ -フェニレンジアミン系老化防止剤、並びに必要に応じて、加硫促進剤、加硫助剤、補強剤、充填剤、可塑剤および老化防止剤等の通常のゴム用配合剤、あるいはNBR等のゴムをロールまたはバンパリーミキサーのような通常の混合機により混合することによつて調製される。

このゴム組成物を加熱することによつて耐酸敗ガソリン性に優れたゴム加硫物が得られる。

本組成物の用途は特に限定されないが、加硫物は耐酸敗ガソリン性に優れているので、ガソリン

-11-

なお、酸敗ガソリンの調合はゼネラルモーターズ社(General Motors Corporation)操作基準[OP-9308(1966)]に準じて市販レギュラーガソリンを用い、紫外線を断続2週間照射することによつて行なつた。得られた酸敗ガソリンの過酸化物価をユニバーサルオイルプロダクト社(Universal Oil Products Company)の試験法(UOP試験法33-59)に従つて求めたところ24.1グラム当量/1000gであつた。この酸敗ガソリンに厚み2mm、長さ30mm、幅20mmの加硫物を設せきし、60°Cの雰囲気で72時間放置した後、60°Cで一夜真空乾燥し、耐酸敗ガソリン性は180度折り曲げによる亀裂発生の観察により評価した。

以上の結果を第1表に示す。

特開昭56-70038(4)と接触するゴムホース内面材料あるいはダイヤフラム用途等に使用した場合に顕著な効果を發揮する。

また、一般のゴムホース内面材料には、ゴムと共に種々の配合剤が添加・使用されているが、配合剤によつてはガソリンと接触することにより、ガソリンに溶解し抽出される成分もあり、乗用車に接觸された場合には燃料ポンプが詰まるという危険性をはらんでいるが、驚くべきことに、本発明で得られるゴム加硫物はガソリンによる抽出物が少なく、燃料ホース内面材料として特に優れている。

次に実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1

公知の乳化重合法により共重合して得られた第1表記載の共重合体ゴムおよび液状重合体を下記の配合処方に従つて他の配合剤とともに冷却ロールで混合し、ゴム配合物を得、これを160°Cで20分間加熱することによつて加硫物を調製した。加硫物の特性測定はJIS K-6301に準じた。

-12-

配合処方

(重量部)

共重合体ゴムと液状重合体との混合物 (第1表参照)	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
催黄	0.5
FEF カーボンブラック	40
SRF "	50
ジ-(ブトキシン・エトキシン・エチル)アシート(可塑剤)*1	20
テトラメチルチウラムジスルファイト*2	2
シクロヘキシルベンゾチアジルスルファンアミド*3	1
N,N'-ジエチル-ナフチル-p-フェニレンジアミン*4	2

*1 Thiokol社製品 Thiokol TP-95
 *2 大内新興化学工業社製品 ノクセラー TT
 *3 " " CZ
 *4 " " White.

-13-

-14-

実験 1

試験項目	実験番号	本発明例					
		1	2	3	4	5	6
比重量							
共重合体ゴム	部数	100	80	100	80	80	80
共重合体組成 ブタジエン アクリロニトリル α,β-エチレン性不飽和 カルボン酸エステル	重量%	6.7 3.3 — 0	6.7 3.3 — 0	5.6 3.5 — 0	5.6 3.5 — 0	5.6 3.5 — 0	5.6 3.5 — 0
液状重合体 ^a	部数	0	20	0	20	20	20
常温物性							
引張強さ (kg/cm ²)	165	138	171	129	134	128	
伸び (%)	510	460	270	410	420	420	
かたさ (JIS)	70	60	49	61	60	60	
JIS耐候性C 40℃, 16時間 データン T ₁₀ (℃)	155	216	217	16.6	16.5	16.5	
耐酸敗ガソリン性		-38	-35	-30	-26	-21	
^a 液状重合体は組成が、ブタジエン 55 重量%、アクリロニトリル 42 重量%、メタクリル酸 3 重量%、数平均分子量が 2000 である。							

*4 液状重合体は組成が、ブタジエン 55 重量%、アクリロニトリル 42 重量%、メタクリル酸 3 重量%で、数平均分子量が 2040 である。

特開昭56-70038(5)

実施例 2

共重合体ゴム中のアクリロニトリルの重量を一定にしたブタジエン-アクリロニトリル-アクリル酸エチル三元共重合体ゴムについて、実施例 1 と同様の試験を行なつた。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

試験項目	実験番号	本発明例					比較例
		7	8	9	10	11	
共重合体ゴム	部数	80	80	80	80	80	
共重合体ゴム組成 重量%							
ブタジエン	72	55	57	21	9		
アクリロニトリル	28	28	28	28	28		
アクリル酸エチル	0	17	35	51	63		
液状重合体 ^a	部数	20	20	20	20	20	
常温物性							
引張強さ (kg/cm ²)	141	138	122	113	107		
伸び (%)	450	420	380	330	300		
かたさ (JIS)	60	62	65	65	64		
JIS耐候性C 40℃, 16時間 データン T ₁₀ (℃)	155	216	217	16.6	16.5		
耐酸敗ガソリン性		-38	-35	-30	-26		
^a 液状重合体は組成が、ブタジエン 57 重量%、アクリロニトリル 39 重量%、メタクリル酸 4 重量%で、数平均分子量が 2040 である。							

- 16 -

実施例 3

ブタジエン 57 重量%、アクリロニトリル 33 重量%、アクリル酸ブチル 50 重量%の三元共重合体ゴムに第 3 表に示す液状重合体とを実施例 1 の配合处方および加硫条件に従つて調製した加硫物について実施例 1 と同様に耐酸敗ガソリン性を評価した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

試験項目	実験番号	本発明例							
		12	13	14	15	16	17	18	19
比重量									
共重合体ゴム	部数	100	80	90	60	80	70	70	70
液状重合体	部数	0	20	10	40	20	30	30	50
液状重合体組成 重量%									
ブタジエン	57	55	55	45	54	55 ^a	55		
アクリロニトリル	43	42	42	40	43	41	42		
α,β-エチレン性不飽和 カルボン酸エステル	—	—	(メタクリル酸)	(メタクリル酸)					
不飽和カーボン酸	0	5	5	15	5	4	5		
数平均分子量	1950	1890	1890	1910	5800	1870	2070		
常温物性									
引張強さ (kg/cm ²)	169	151	149	115	128	123	119	124	
伸び (%)	270	410	350	480	400	370	440	380	
かたさ (JIS)	69	60	64	53	61	63	57	58	
耐酸敗ガソリン性	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	

*2 ブタジエンのかたさにイソブリューンを用いた。

実施例 4

ブタジエン 59 重量%、アクリロニトリル 41 重量%の共重合体ゴム（日本ゼオン社製品 ニボール 1041）80 重量部に実施例 1 で使用した液状重合体 20 重量部とを下記の配合处方に従い、冷却ロール上で配合組成物を調製し、これを 160 ℃で所定時間、加圧、加熱することによつて加硫物を調製し、下記の試験を行なつた。結果を第 4 表に示す。

- 17 -

- 18 -

配合処方

実験番号	20	21	22	25	24
共重合体ゴムと液状重合体との混合物	100	100	100	100	100
ステアリン酸	1	1	1	1	1
酸化亜鉛	5	5	5	5	5
硬 脂	0.5	1.5	-	-	-
FEP カーボンブラック	40	40	40	40	40
SBR -	50	50	50	50	50
ジ-(ブチレン-エトキシン-エチル)アジベート(日本ゼオン社製品)	20	20	20	20	20
テトラメチルチウラムジスルフイド	2	-	1.5	-	-
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド	1	-	-	-	-
ジベンゾチアジルジスルフイド ^{#8}	-	1.5	-	-	-
1,3-ジフェニルグアニジン ^{#9}	-	0.5	-	-	-
モルホリンジスルフイド ^{#10}	-	-	1.5	-	-
ジクミルバーオキサイド ^{#11}	-	-	-	3.75	3.75
N,N'-ジエチナフチル- <i>p</i> -フェニレンジアミン	2	2	2	-	2
* 6 大内新興化学工業社製品 ノタセラー DM					
* 9 "					
* 10 "					
* 11 日本油脂社製品 バークミル D-40					

-19-

特開昭56-70038(6)

第 4 表

実験番号	本 明 例					比較例
	20	21	22	25	24	
加 熱 時 間 分	20	20	20	40	40	
常 態 物 性						
引張強さ (kg/cm ²)	133	142	135	145	131	
伸 び (%)	490	450	480	410	520	
かたさ (JIS)	63	65	64	62	60	
耐候性ガソリン性	← 亀裂発生なし →					折れ 亀裂発生

実施例 5

ブタジエン59重量%、アクリロニトリル41重量%の共重合体ゴム(日本ゼオン社製品ニボール1041)80重量部に実施例1で使用した液状重合体20重量部とを下記の配合処方に従い、冷却ロール上で配合物を調製し、これを160°Cで20分間加圧、加熱することにより加硫物を調製し、耐候性ガソリン性試験を行つた。結果を第5表に示す。

-20-

配合処方

	(重量部)
共重合体ゴムと液状重合体との混合物	100
ステアリン酸	1
酸化亜鉛	5
硬 脂	0.5
FEP カーボンブラック	40
テトラメチルチウラムジスルフイド	2
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフェンアミド	1
老化防止剤(第5表参照)	2

-21-

-232-

特開昭56-70038(7)

第 5 表

試験項目 実験番号	比較例			本発明例						比較例 54
	25	26	27	28	29	30	31	32	33	
老化防止剤	フェヌル- ーナフタル (ジ)	4,4'-オオビス -(6-フェニ チル-3-メ チルエノール)	2-メルカブ トベンズイミ ドゾールの 混合塩	N,N'-ジフ ニル-p- フェニレンジ アイン	N,N'-ジ メターフェニ ル-2-エニ ルジメタクリ ルアミド	混合ジアリ- エリノフェニ ルメタクリ ルアミノ-2 -ヒドロキシブ ロピルアリルエ ーテル	N-(4-ア セチル)アセ チル-2-Eti ノ-2-エチ ルメタクリレ ート	N-(4-ア セチル)アセ チル-2-Eti ノ-2-エチ ルメタクリレ ート	N-イソブロビ ン-N-フェニ ル-p-フェニ ルジメタクリ ルアミノ-2 -ヒドロキシブ ロピルアリルエ ーテル	N-イソブロビ ン-N-フェニ ル-p-フェニ ルジメタクリ ルアミノ-2 -ヒドロキシブ ロピルアリルエ ーテル
ル-ヘキサン中の溶解度 (20°C) g/100 ml	0.52	0.01以下	0.02	0.22	0.05	0.05	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1.08
常温物性										
引張強さ (kg/cm²)	225	212	216	214	200	191	231	209	219	225
伸び (%)	620	600	590	590	580	570	600	590	650	620
かたさ JIS	60	60	60	60	61	61	59	61	60	60
耐油性ガソリン性				← 電極発生 →		← 電極発生 →	電極発生なし		← 電極発生 →	

実験番号
 25 大内新興化学工業社製品 ノタクダ D
 26 " " 500
 27 " " MBZ
 28 " " DP
 29 " " White
 30 " " #600
 34 " " 810-NA

- 22 -

実施例 6

ブタジエン 51 重量%、アクリロニトリル 53 重量%、アクリル酸-アブチル 3.6 重量%の三元共重合体ゴム 8.0 重量部に実施例 1 で使用した液状重合体 2.0 重量部とを実施例 5 と同じ配合処方で得た加硫物について同様の試験を行なつた。結果を第 6 表に示す。

特開昭56-70038(S)

第 6 表

試験項目	比較例			本 明 例						比較例	
	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45
老化防止剤	フェニル- エーテルア ミン	4,4'-オビ -メチルカブ トベンズイミ ノソールの 混合塩	N,N'-ジフ ェニル-p-ブ チルアミン	N,N'-ジ フェニル-p-ブ チルアミン	混合ジアリ エーテルアミ ン	N-(4-ア ミノフェニ ルメチルア ミド	3-N-(4-ア ミノフェニ ルメチルア ミド)	3-N-(4-ア ミノフェニ ルメチルア ミド)	N-イソブ チルアミン	アルキル化 ジフェニル アミン+2	
ヨードオキシアンへの溶解度 (20°C) g/100 ml	0.52	0.01以下	0.02	0.22	0.05	0.05	0.01以下	0.01以下	0.01以下	1.08	2.28
常温物性											
引張強さ (kg/cm²)	171	142	164	162	159	156	174	167	165	164	165
伸び (%)	470	450	420	450	450	420	440	450	470	460	470
たさ JIS	JIS	7.4	7.5	7.5	7.4	7.4	7.2	7.5	7.5	7.5	7.5
耐酸ガソリン性				← 電 気 発 生 →		電 气 發 生 せ じ			電 气 發 生 せ じ		

*12 大内新興化学工業社製品 ノクライヤー ODA

- 24 -

実施例 7

ブタジエン 59 重量%、アクリロニトリル 41 重量%の共重合体ゴム(日本ゼオン社製品 ニボール 1041) 80 重量部に実施例 1 で使用した液状重合体 20 重量部とを下記の配合処方に従い、配合物を調製し、次いで 155°C で 20 分間加圧、加熱することにより加硫物を調製し、耐酸ガソリン性試験を行なつた。

なお、耐酸ガソリン性は実施例 1 の方法と共に、酸ガソリンに JIS 3 号ダンベル状試験片(厚み 2 mm)を 60°C で 7.2 時間浸せきさせた後、酸ガソリンを交換しさらに同様の浸せき試験をもう 1 度繰り返した後、JIS K-6301 の浸せき試験に準じて引張試験を行なつた。結果を第 7 表に示す。

配 合 処 方

(重量部)
共重合体ゴムと液状重合体との混合物
ステアリン酸
酸化亜鉛
硫酸
M A P カーボン
M T "
ジ-(ブトキシ・エトキシ・エチル)アシベート
テトラメチルチウラムジスルフィド
シクロヘキシルベンゾチアジルスルフエシアミド
老化防止剤(第 7 表参照)

特開昭56-70038(9)

第 7 表

試験項目	実験番号	本発明例				
		4.6	4.7	4.8	4.9	5.0
老化防止剤	N-イソブ ロピル-N -フェニル -p-フニ -アレジア ミン	N-(2- ノテル-2 -ブロペ -ブン)- N-フェニ -p-フニ -アレジア ミン	N-(p- フェリノフ ニル)- p-ビュル -アレジア ミン	N-(4- フェリノフ ニル)メ タクリルア ミド	N,N-ジ -メトナフ チル-p- フェニルエ ジアミン	
ルーペキサンへの溶解度(20°C) g/100ml	1.08	0.01以下	0.01以下	0.01以下	0.05	
常温物性						
引張強さ (kg/cm ²)	132	142	158	153	154	
伸び (%)	480	450	490	470	470	
かたさ (JIS)	66	65	65	64	65	
空気加熱老化試験						
120°C、168時間後						
引張強さ変化率 (%)	+27	+21	+26	+24	+21	
伸び変化率 (%)	-54	-51	-55	-49	-43	
かたさ変化 (ポイント)	+14	+17	+15	+18	+16	
JIS油脂C液化性試験						
40°C、48時間後	+18.1	+18.9	+18.6	+19.8	+19.9	
体積式化率 (%)						
耐溶剤ガソリン性						
180度折り曲げ試験	亜鉛発生	←	亜鉛発生なし	→		
引張強さ変化率 (%)	-55	-50	-22	-28	-26	
伸び変化率 (%)	-66	-55	-41	-40	-26	
かたさ変化 (ポイント)	-21	-20	-15	-16	-19	

特許出願人 日本ゼオン株式会社
-27-

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.